

Espectroscopía IR sobre nanosuperficies

Infrared Spectroscopy on Nanosurfaces

C. Domingo ⁽¹⁾

1. Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, cdomingo@iem.cfm.csic.es
Serrano 123, 28006 Madrid (Spain).

RESUMEN:

Se presenta el estado del arte de la espectroscopia infrarroja sobre superficies metálicas nanoestructuradas (Surface-enhanced Infrared Spectroscopy, SEIRA), incluyendo un resumen de la naturaleza del efecto SEIRA, la descripción de los mecanismos responsables del mismo, así como los modelos y las teorías que se utilizan para tratar de explicar los datos experimentales. Se exponen los distintos aspectos experimentales de la técnica SEIRA y se señalan las aplicaciones de la misma.

Palabras clave: IR, espectroscopia molecular, nanosuperficies, SEIRA

ABSTRACT:

The state of the art of Surface-enhanced Infrared Spectroscopy, SEIRA, is here presented, including the description of the nature of the SEIRA effect, the mechanisms involved and the models and theories developed for explaining the experimental data. The different experimental aspects of the SEIRA technique are also given as well as the applications reported till now.

Key words: IR, molecular spectroscopy, nanosurfaces, SEIRA

REFERENCIAS Y ENLACES.

- [1]. M. Osawa, "Surface-enhanced Infrared Absorption Spectroscopy", "*Handbook of Vibrational Spectroscopy*", J.M. Chalmers and P.R. Griffiths (Eds.), John Wiley, New York (2002).
- [2]. A. Harstein, J.R. Kirtly and J.C. Tsang, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 201 (1980).
- [3]. a) A. Hatta, T. Oshima and W. Suétaka, *J. Appl. Phys. A*, **29**, 71 (1982); b) A. Hatta, Y. Suzuki and W. Suétaka, *Appl. Phys. A*, **35**, 135 (1984).
- [4]. M. Osawa and M. Ikeda, *J. Phys. Chem.*, **95**, 9914 (1991).
- [5]. Y. Nishikawa, T. Nagasawa, K. Fujiwara and M. Osawa, *Vib. Spectrosc.*, **6**, 43 (1993).
- [6]. E. Johnson and R. Aroca, *J. Phys. Chem.*, **99**, 9325 (1995).
- [7]. M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii, and Y. Nishikawa, *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1497 (1993).
- [8]. F.M. Hoffmann, *Surf. Sci. Rep.*, **3**, 107 (1983).
- [9]. G.T. Merklin and P.R. Griffiths, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5810 (1997).
- [10]. R. Aroca and B. Price, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6357 (1997).
- [11]. Y. Suzuki, M. Osawa, A. Hatta and W. Suétaka, *Appl. Surf. Sci.*, **33-34**, 875 (1988).
- [12]. Y. Nishikawa, K. Fujiwara, K. Ataka, and M. Osawa, *Anal. Chem.*, **65**, 556 (1993).
- [13]. G.T. Merklin and P.R. Griffiths, *Langmuir*, **13**, 6159 (1997).

- [14]. A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, and W. Akemann, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 1243 (1992).
- [15]. M. Moskovitz, *Rev. Mod. Phys.*, **57**, 783 (1985).
- [16]. M. Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2861 (1997).
- [17]. Por ejemplo, ver: O.S. Heavens, "*Optical properties of Thin Solid Films*", Butterworths, London (1955).
- [18]. J.A. Mielczarski and R.J. Yoon, *J. Phys. Chem.*, **93**, 2034 (1989).
- [19]. D. Ross and R. Aroca, *J. Chem. Phys.*, **117**, 8095 (2002).
- [20]. C.F. Eagen, *Appl. Opt.*, **20**, 3035 (1981).
- [21]. P.B. Johnson and R.W. Christy, *Phys. Rev. B*, **B6**, 4370 (1972).
- [22]. P. Schatz, S. Maeda, J.L. Hollenberg and A.A. Dows, *J. Chem. Phys.*, **34**, 175 (1961).
- [23]. A.E. Bjerke, P.R. Griffiths and W. Theiss, *Anal. Chem.*, **71**, 1967 (1999).
- [24]. A. Röseler and E.-H. Korte, *Thin Solid Films*, **313-314**, 732 (1998).
- [25]. M. Buskühl and E.-H. Korte, *Anal. Bioanal. Chem.*, **374**, 672 (2002).
- [26]. O. Krauth, G. Fahsold and A. Pucci, *J. Chem. Phys.*, **120**, 3123 (1999).
- [27]. T.R. Jensen, R.P. Van Duyne, S.A. Johnson and V.A. Maroni, *Appl. Spectrosc.*, **54**, 371 (2000).
- [28]. L.-J. Wan, M. Terashima, H. Noda and M. Osawa, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3563 (2000).
- [29]. M. Osawa, "*Surface-Enhanced Infrared Absorption*" en "Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons", S. Kawata (Ed.), *Topics Appl. Phys.*, **81**, 163 (2001).
- [30]. A. Miki, S. Ye and M. Osawa, *Chem Commun.*, 1500 (2002).
- [31]. H. Miyake, S. Ye and M. Osawa, *Electrochem. Commun.*, **4**, 973 (2002).

1.- Introducción.

Las propiedades ópticas de las moléculas cambian de manera espectacular cuando se encuentran adsorbidas sobre la superficie de islotes metálicos de dimensiones nanométricas. Estos islotes pueden ser coloides metálicos o bien ser los constituyentes básicos de películas metálicas rugosas ("metal island films") de hasta ≈ 10 nm de espesor. En particular, los espectros de absorción infrarroja de moléculas que se encuentran en contacto con semejantes "nanosuperficies" metálicas son de 10 a 1000 veces más intensos que los correspondientes espectros en ausencia del metal. Este efecto de intensificación de la absorción infrarroja tiene muchas similitudes con el más conocido de intensificación Raman o SERS (acrónimo del inglés "Surface-enhanced Raman scattering") por lo que recibe el nombre de SEIRA ("Surface-enhanced infrared absorption")¹. Aunque la intensificación

infrarroja por efecto de superficie es varios órdenes de magnitud menor que la intensificación Raman - que puede llegar a ser hasta de 10^6 en SERS y 10^{12} en SERS resonante - la mayor sensibilidad inherente a la espectroscopía infrarroja sobre la espectroscopía Raman convierte a la espectroscopía SEIRA en una herramienta tan poderosa y útil como la espectroscopía SERS. Como en el caso de las espectroscopías infrarroja y Raman normales, SEIRAS y SERS no son técnicas rivales sino complementarias.

El efecto SEIRA fue descubierto en 1980 por Harstein *et al.* (2) en medidas ATR ("Attenuated Total Reflection") de ácidos carboxílicos aromáticos adsorbidos sobre películas de oro y plata obtenidas por evaporación en vacío. Aunque las bandas intensificadas observadas en tales medidas correspondían a hidrocarburos contaminantes de la superficie, poco después (3) se realizaron otros experimentos más completos que demostraban claramente la existencia de la intensificación infrarroja SEIRA en los espectros de los ácidos *m*- y *p*-nitrobenzoicos. Estos estudios pioneros no recibieron mucho interés en su momento pero constituyeron el punto de partida de las sucesivas investigaciones sobre SEIRAS realizadas principalmente por varios grupos que, desde

¹ No existe en la bibliografía una nomenclatura unívoca. Aquí emplearemos la utilizada por M. Osawa en su Capítulo: "Surface-enhanced Infrared Absorption Spectroscopy" en el recién publicado "Handbook of Vibrational Spectroscopy", J.M. Chalmers and P.R. Griffiths (Eds.), John Wiley, New York (2002) (Ref. 1) y que es la siguiente: SEIRA para denominar tanto el efecto de intensificación por superficie de la absorción infrarroja como los espectros infrarrojo de absorción intensificados por superficie, ya sean por transmisión o por reflexión y

SEIRAS para la espectroscopía infrarroja de absorción intensificada por superficie.

comienzos de los años 90 (M. Osawa en Japón), o mediados los 90 (R. Aroca en Canadá, P.R. Griffiths en USA y E.-H. Korte en Alemania), han venido trabajando en este tema de modo sistemático y continuado.

El renovado y creciente interés en SEIRAS se comenzó a plasmar de modo más decisivo a partir del primer symposium sobre SEIRA celebrado en el marco de la "Pittsburgh Conference" de 1997 en Atlanta. Se puede decir que se trata de un tema "nuevo" aunque ya hayan pasado más de 20 años desde su descubrimiento.

En la mayoría de las investigaciones SEIRAS se han utilizado películas metálicas ("island films") como soportes activos y los estudios han ido encaminados a esclarecer los mecanismos que contribuyen a este efecto. Son también numerosos los trabajos en los que se ha hecho uso del efecto intensificador de la técnica, y consiguiente aumento de sensibilidad, con fines analíticos y de caracterización molecular. Los avances que se han ido realizando en ambos tipos de trabajos han sido incorporados inmediatamente al muy importante mundo de los sensores, en el que en la actualidad se vislumbra un interesante campo de aplicación para la técnica SEIRA.

Como veremos en este Capítulo, el efecto SEIRA depende mucho de la naturaleza de la especie química próxima a la superficie metálica, del metal, del espesor de la película metálica y, muy especialmente, de la morfología de dicha superficie, es decir del tamaño y forma de los islotes metálicos. Estas características vienen a su vez determinadas por el método de preparación de la superficie, el material del sustrato, la velocidad de depósito del metal, etc. Además, hay que tener en cuenta la configuración experimental empleada para obtener los espectros SEIRA, es decir, transmisión o reflexión - interna (ATR) o externa - así como el ángulo de incidencia del haz infrarrojo sobre la superficie metálica y la polarización utilizada si tratamos de espectros de reflexión. Considerando el elevado número de variables experimentales que juegan un papel importante sobre la apariencia final del espectro SEIRA de una especie química, resulta más fácil comprender la aparente "no reproducibilidad" de algunos resultados obtenidos a partir de estudios SEIRAS. Como ejemplo cabe citar la gran profusión de trabajos SEIRAS que se han publicado sobre la molécula del ácido *p*-nitrobenzoico (PNBA), tomada como molécula modelo en muchos estudios por ser la que se empleó en los primeros trabajos publicados sobre SEIRA. A pesar de ello no existe un espectro SEIRA "universal" del PNBA puesto que no hay, hasta el momento, una "superficie universal". Esto no quiere decir que no haya acuerdo en las conclusiones básicas: la molécula de PNBA se quimisorbe sobre

los metales más utilizados en SEIRAS, cediendo el protón del grupo carboxilo y apareciendo bandas no presentes en el espectro infrarrojo normal del sólido, como puede verse en la Figura 1(a). Sin embargo, las intensidades relativas de las bandas SEIRAS del PNBA son a menudo distintas en dos experimentos diferentes, sin que eso quiera decir que sean incorrectas en alguno de los casos: la realidad es que se "sondea" a la molécula con sondas - superficies - semejantes pero no iguales y la molécula responde según el entorno en que se encuentre. Por eso se hace absolutamente necesario que, en la publicación de cualquier espectro SEIRA se incluyan las características de la nanosuperficie metálica utilizada (determinadas eventualmente con otras técnicas experimentales, SEM, AFM, etc.) y se relaten, tan exhaustivamente como sea posible, los detalles experimentales que han conducido a la obtención de dicho espectro.

En el presente capítulo se dará, en primer lugar, un resumen de la naturaleza del efecto SEIRA (Apartado 2) para pasar a continuación a describir los mecanismos responsables del mismo, así como los modelos y las teorías que se utilizan para tratar de explicar los datos experimentales (Apartado 3). Seguidamente se expondrán los distintos aspectos experimentales de la técnica SEIRAS (Apartado 4) y, por último, se repasarán algunas aplicaciones de la misma (Apartado 5).

2.- Naturaleza del efecto SEIRA

Para describir las principales características del efecto SEIRA se pueden tomar como ejemplo los espectros SEIRA del PNBA adsorbido sobre películas de islotes de plata, llevados a cabo en el grupo de Osawa. En la Figura 1(a) se presentan los espectros de transmisión de una capa delgada de PNBA, de 1,7 nm de espesor, depositada sobre películas de plata con espesores entre 0 y 14 nm (4). Las películas metálicas se prepararon por evaporación de la plata sobre CaF_2 en vacío. La magnitud d_{Ag} es el espesor en masa medido con una microbalanza de cristal de cuarzo durante el proceso de deposición. La capa orgánica se formó poniendo una gota de una disolución del PNBA en acetona sobre la superficie de plata y dejando evaporar el disolvente. Cada espectro de absorbancia de la figura tiene como espectro de referencia ("background spectrum") el de la correspondiente película de plata antes de añadir el PNBA. La Figura 1(b) muestra el espectro de transmisión de una capa de PNBA de un espesor 80 veces mayor que en 1(a) depositada sobre CaF_2 sin plata. Los espectros 1(a) son claramente distintos del espectro IR normal del PNBA 1(b) y se parecen al espectro IR del *p*-nitrobenzoato PNBA^- , de donde se deduce que el PNBA se ha quimisorbido a la superficie de plata cediendo el protón del grupo carboxilo. Así las

bandas a 1390 y 1350 cm^{-1} corresponden a los modos simétricos de elongación (“stretching”) de los grupos COO^- y NO_2 , este último común al PNBA y a su ion. La banda de 1690 cm^{-1} corresponde al

grupo C=O . A la vista de estos resultados y de los obtenidos cambiando las condiciones de depósito de la película metálica, que repercuten en la morfología de la misma (5), se puede afirmar:

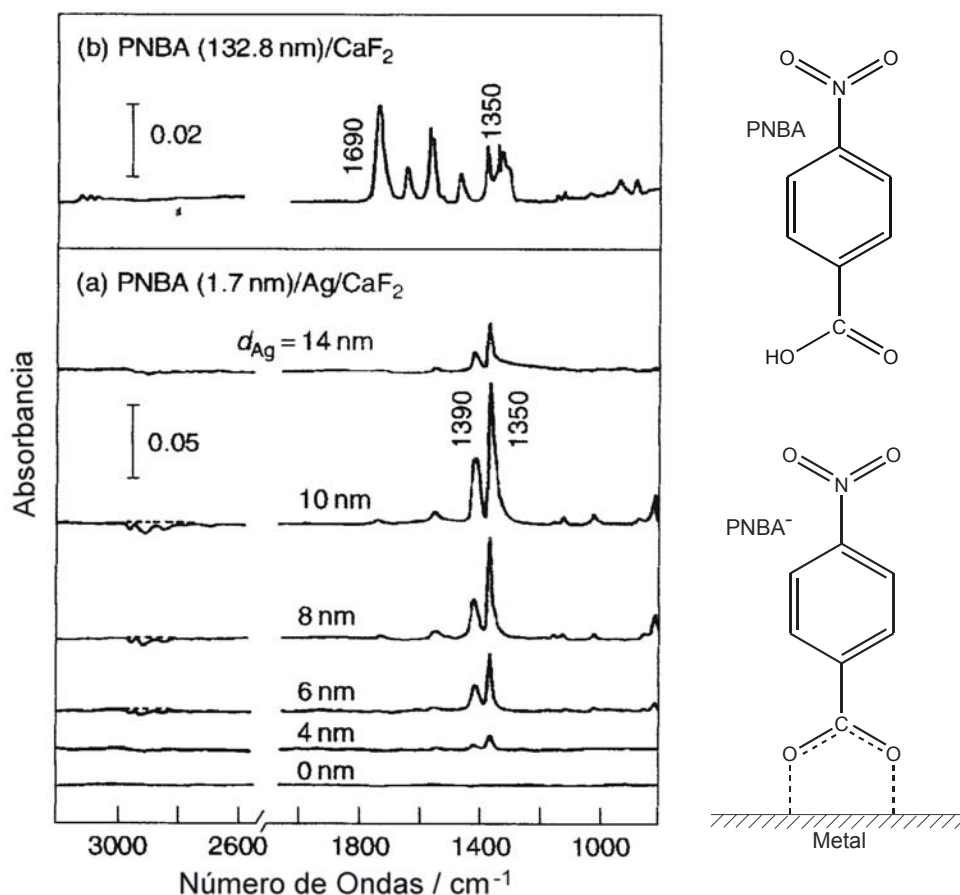


Figura 1. Espectros IR de transmisión del PNBA sobre (a) Ag depositada sobre CaF_2 y (b) CaF_2 . El espesor de la película orgánica es 1,7 nm en (a) y 132,8 nm en (b). d_{Ag} es el espesor de la película de plata. Las bandas de absorbancia negativa centradas a 2900 cm^{-1} son de los hidrocarburos contaminantes que desaparecen de la superficie de plata cuando se adsorbe el PNBA. A la derecha se muestran las estructuras del PNBA al que corresponde el espectro (b) y del PNBA^- y su forma de quimisorberse a la superficie de plata dando los espectros(a) (4).

- I) la intensificación de la absorción infrarroja es una realidad puesto que no se observa espectro correspondiente a una película de 1,7 nm de espesor de PNBA cuando no hay plata. Varias bandas (algunas de ellas correspondientes al PNBA^- quimisorbido) aumentan de intensidad hasta que el espesor de la película metálica llega a 10 nm y después disminuyen bruscamente.

En las imágenes SEM correspondientes a las superficies con distintos espesores de plata se observa que, para las condiciones en que se intensifican más las señales SEIRA, los islotes tienen un tamaño promedio de 30 nm y se encuentran empaquetados pero sin tocarse, y que a partir de 12 nm de espesor se produce la

percolación (coagulación) de los islotes. La intensificación depende pues del empaquetamiento y morfología de la película de islotes metálicos.

Aunque en el caso del PNBA que estamos tomando como ejemplo se produce quimisorción, no es necesario que ésta ocurra para que exista efecto SEIRA: en presencia de superficies de islotes metálicos, tanto las moléculas fisisorbidas como las quimisorbidas pueden presentar espectros infrarrojos intensificados, si bien la intensificación es mayor para las especies quimisorbidas.

- II) en medidas convencionales de absorción infrarroja por transmisión las intensidades de las bandas son función lineal del espesor de la película, siguiendo la ley de Lambert-Beer. No ocurre lo

mismo en los espectros SEIRA, según se deduce de los experimentos realizados con el PNBA para distintos espesores de la película orgánica (4) y de otros experimentos más detallados utilizando películas de Langmuir-Blodgett (6). El resultado es que la intensificación es máxima para las moléculas que se encuentran en contacto con la superficie y decae en los siguiente 5 nm. Esto indica que debe de haber algún mecanismo intensificador de corto alcance.

- III) el espectro SEIRA del PNBA quimisorbido sobre la nanosuperficie de plata difiere del espectro convencional de transmisión de la sal potásica del PNBA⁻ dispersada en KBr, en que en el SEIRA no se ven los modos de vibración antisimétricos de elongación de enlace de los grupos COO⁻ y NO₂ a 1590 y 1540 cm⁻¹, respectivamente. Lo mismo ocurre en el espectro IR de reflexión-absorción (IRAS) del PNBA sobre la plata lisa (7).

Es bien sabido que en IRAS el campo electromagnético en la superficie está polarizado en dirección perpendicular a la misma, debido a la

interacción entre los haces incidente y reflejado.

Por lo tanto, las vibraciones moleculares que tienen componentes del cambio del momento dipolar en dirección normal a la superficie resultan ser activas, mientras que las vibraciones que originan un cambio del momento dipolar paralelo a la superficie son prohibidas. Estas son las llamadas “reglas de selección de la superficie” (8). Si el espectro SEIRA es como el IRAS y no se ven los modos antisimétricos, esto parece indicar que el PNBA⁻ se adsorbe perpendicularmente a las nanopartículas de plata y que SEIRAS sigue también las reglas de selección de la superficie. Trabajos posteriores del grupo de Griffiths, acerca del espectro SEIRA del PNBA sobre nanopartículas de plata y cobre (9), y del grupo de Aroca, referentes a espectros SEIRA de moléculas grandes aromáticas sobre nanopartículas de estaño (10), pusieron en evidencia la no aplicabilidad universal de dichas reglas de selección a los espectros SEIRA. No obstante, hay una gran tendencia de SEIRAS a seguir las reglas de selección mencionadas, y el mecanismo/modelo que se proponga tendrá también que dar cuenta de ellas.

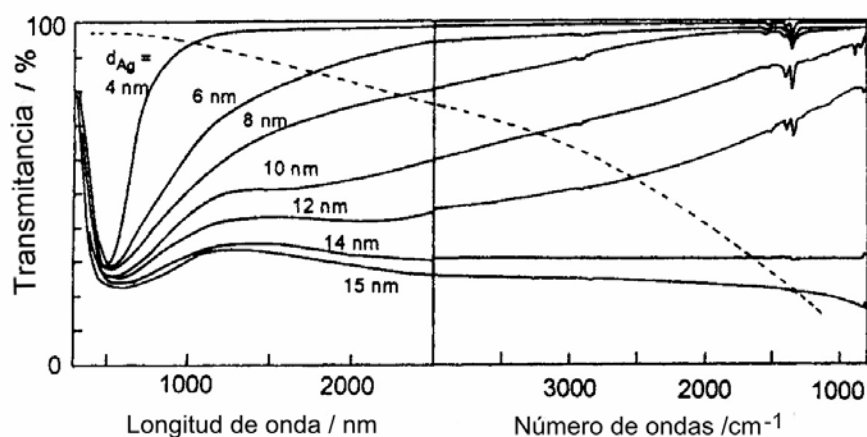


Figura 2. Espectros de transmisión de las películas de islotos de plata evaporadas sobre CaF₂ sobre las que se ha depositado una capa de PNBA de 1,7 nm de espesor (pueden verse las bandas del PNBA⁻ superpuestas, a ≈ 1350 cm⁻¹). La línea discontinua muestra el espectro de transmisión de una película continua de plata de 10 nm de espesor, calculado con la fórmula de Fresnel y la función dieléctrica de la plata (bulk).

- IV) en los espectros SEIRA de reflexión cambiando el ángulo de incidencia y la polarización, tanto en el caso del PNBA del grupo de Osawa (11,12) como en películas de Langmuir-Blodgett del grupo de Aroca (6), se observa que la intensificación depende también de estas variables experimentales, con cambios de intensidad de las bandas e incluso paso de bandas positivas a bandas negativas (aumento de reflectividad) relacionados con el índice de refracción del sustrato. Otra observación experimental a ser explicada, en lo posible, por los modelos.

- V) las bandas SEIRA del PNBA están superpuestas sobre una banda de absorción de la película de islotos de plata, que se extiende desde el visible hasta el infrarrojo, como puede verse en la Figura 2 para el mismo caso de la Figura 1(a), y cuyo aspecto cambia considerablemente con el espesor de la película metálica. Como ya hemos mencionado en I) el cambio de d_{Ag} está a su vez relacionado con el tamaño de las nanopartículas. Se observa que existe una relación lineal entre la intensidad de una banda SEIRA y el valor de la absorción de la película de islotos de plata a la

misma longitud de onda. De modo análogo la intensificación SERS es tanto mayor cuanto mayor es el solapamiento entre la radiación excitatriz del efecto Raman y el máximo de la banda de absorción de la película metálica.

3.- Mecanismos.

Hay un consenso general acerca de que son dos, al menos, los mecanismos que contribuyen a la intensificación total del efecto SEIRA, el electromagnético (EM) y el químico (4, 6, 13), al igual que ocurre en SERS (14). La absorción infrarroja, A , puede escribirse como

$$A \propto \left| \frac{\partial \mu}{\partial Q} \cdot \mathbf{E} \right|^2 = \left| \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right|^2 |\mathbf{E}|^2 \cos^2 \theta \quad (1)$$

donde $\partial \mu / \partial Q$ es la derivada del momento dipolar respecto de la coordenada normal Q , \mathbf{E} es el campo eléctrico que excita a la molécula y θ es el ángulo que forman $\partial \mu / \partial Q$ y \mathbf{E} . La absorción puede verse intensificada tanto por un aumento en el campo eléctrico local en la superficie, $|\mathbf{E}_{loc}|^2 \geq |\mathbf{E}|^2$, del que debe dar cuenta el mecanismo EM, como por un aumento en $|\partial \mu / \partial Q|^2$, es decir, aumento del coeficiente de absorción debido a interacciones de la molécula con la superficie del metal. Este es el mecanismo químico. Además, las moléculas adsorbidas están a menudo orientadas en una dirección específica respecto de la superficie. Puesto que el promedio espacial de $\cos^2 \theta$ es 1/3 para moléculas orientadas al azar, el efecto “orientador” de la superficie proporciona un factor adicional de intensificación, con valor máximo de 3 para vibraciones moleculares con cambio del momento dipolar paralelo a \mathbf{E} .

3.1.- Mecanismo electromagnético.

Existe un acoplamiento entre los fotones que inciden sobre las nanopartículas y las oscilaciones colectivas de los electrones de conducción del metal o plasmones superficiales, que recibe el nombre de “Localized Surface Plasmon Resonance” (LSPR). Se manifiesta como una banda de absorción con un máximo en la zona UV-vis del espectro y cuya cola se extiende hasta el infrarrojo medio (Fig. 2). Como consecuencia de esta interacción las nanopartículas metálicas se polarizan y el dipolo p inducido en ellas crea a su alrededor un campo local EM, como se ilustra en la Figura 3. En la región visible del espectro este campo local intensificado es mucho mayor que el incidente y puede excitar fuertemente el efecto Raman de las moléculas adsorbidas sobre

la nanosuperficie, dando lugar al SERS². El mismo mecanismo EM existe también en SEIRAS. Puesto que el campo EM intensificado está polarizado en la dirección perpendicular a la superficie en cada punto de las nanopartículas metálicas, y decae fuertemente a medida que aumenta la distancia a la superficie (15) este mecanismo resulta muy conveniente para explicar las reglas de selección de superficie en SEIRAS y la intensificación de corto alcance o campo cercano descritas en el Apartado 2 (II y I, respectivamente). Sin embargo la intensificación del campo EM estimada teóricamente para la región de IR medio es menor de 10, debido al elevado valor de la parte imaginaria de la constante dieléctrica de los metales, o lo que es lo mismo, al fuerte amortiguamiento de los plasmones localizados. Por consiguiente este campo EM local no puede ser el único responsable de la intensificación SEIRA observada, que puede llegar a ser de hasta 1000 veces.

- Otro efecto EM más importante es la perturbación de las propiedades ópticas de la película de islotes metálicos debida a la presencia de moléculas en la superficie. Los dipolos oscilantes de las moléculas de la superficie pueden inducir dipolos δp en las nanopartículas metálicas, cuyo resultado es un cambio en la función dieléctrica del metal. Dado que la perturbación es mayor a las frecuencias de las vibraciones moleculares que a otras frecuencias, las vibraciones moleculares se observarán como consecuencia del cambio de transmitancia o reflectancia de la película metálica. Conviene recordar que en la zona del infrarrojo medio a la que nos estamos refiriendo las absorptividades de los metales son mayores que las de las moléculas. Además la fracción de volumen correspondiente al metal es mucho mayor que la correspondiente a las moléculas adsorbidas. De todo ello se deduce que el cambio de las propiedades ópticas de la película de islotes metálicos debe ser el principal responsable del espectro SEIRA observado. En otras palabras, la película metálica constituida por islotes puede funcionar como un amplificador de la absorción infrarroja.

- A partir de aquí se trata de: 1) establecer un modelo para la “película continua compuesta” consistente en islotes metálicos, moléculas adsorbidas y medio circundante (“host”); 2) calcular la función dieléctrica efectiva de la misma y 3) simular los espectros intensificados de transmisión (7,16) utilizando las ecuaciones de Fresnel (17), y los de reflexión (6,12) utilizando las

² Para una explicación más detallada de los mecanismos EM y químico en SERS, ver J.V. García-Ramos, OPA, **37**, 2, 17-22 y J.C. Otero, OPA, **37**, 2, 23-32.

ecuaciones de Fresnel modificadas (18).

1) Basándose en las imágenes SEM de las películas utilizadas en SEIRAS y en trabajos teóricos previos de otros autores, Osawa *et al.* (7)

consideran que los islotes metálicos son elipsoides de rotación de tamaño uniforme con eje de rotación perpendicular a la superficie del sustrato, según se muestra en la Figura 3.

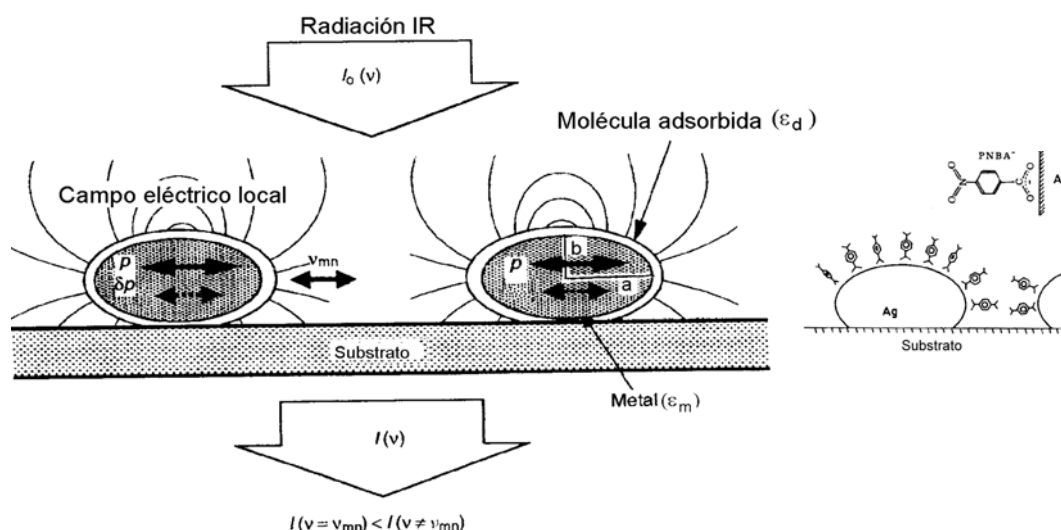


Figura 3. Representación esquemática del modelo EM de SEIRA. En la parte derecha se presenta el esquema de la adsorción del PNBA^- sobre los islotes de plata.

Estos elipsoides se caracterizan por su volumen V , la función dieléctrica del metal ϵ_m y la relación η entre los semiejes mayor y menor del elipsoide ($\eta = a/b$). Las moléculas adsorbidas recubren de modo uniforme estos islotes. Tenemos pues un sistema de 3 fases: aire/película compuesta/substrato, caracterizado por sus constantes ópticas respectivas n_1 , n_2^* y n_3 , siendo n_2^* el índice de refracción complejo de la capa compuesta, ($\epsilon_2 = (n_2^*)^2$). Las fases “aire” y “sustrato” son semiinfinitas en comparación con el espesor de la capa compuesta. Como los islotes metálicos son mucho más pequeños que la longitud de onda de la radiación infrarroja, la capa compuesta puede considerarse como una película continua, paralela al sustrato y de espesor uniforme.

2) La función dieléctrica efectiva de la capa compuesta, ϵ_2 , se puede relacionar con la polarizabilidad de los islotes, α , a través de la teoría

de medio efectivo (Effective Medium Theory). (El resumen y desarrollo más reciente de todos estos modelos y teorías aplicadas a SEIRAS puede verse en (19)). En la aproximación de *Maxwell-Garnett* (MG) ϵ_2 promediada en el espacio, viene dada por:

$$\epsilon_{\text{MG}} = \epsilon_h \left(\frac{3 + 2F\alpha}{3 - F\alpha} \right). \quad (2)$$

F es la densidad de empaquetamiento del metal en la capa compuesta y se define como $F = d_{\text{masa}}/d_{\text{opt}}$, siendo d_{masa} y d_{opt} los espesores en masa y ópticos del metal, respectivamente. ϵ_h es la constante dieléctrica del medio que rodea los islotes (= aire).

La polarizabilidad α de un islote metálico recubierto por una capa dieléctrica de moléculas adsorbidas, para campos eléctricos paralelo (\parallel) y perpendicular (\perp) al sustrato, es (20):

$$\alpha_{\parallel, \perp} = \left\{ \frac{(\epsilon_d - \epsilon_h)[\epsilon_m L_1 + \epsilon_d(1 - L_1)] + Q(\epsilon_m - \epsilon_d)[\epsilon_d(1 - L_2) + \epsilon_h L_2]}{[\epsilon_d L_2 + \epsilon_h(1 - L_2)][\epsilon_m L_1 + \epsilon_d(1 - L_1)] + Q(\epsilon_m - \epsilon_d)(\epsilon_d - \epsilon_h)L_2(1 - L_2)} \right\}_{\parallel, \perp} \quad (3)$$

donde ϵ_m , ϵ_d y ϵ_h son las funciones dieléctricas del metal, de la molécula adsorbida y del medio, respectivamente; Q es la relación entre el volumen

del elipsoide desnudo₁ y recubierto de moléculas₂ ($=V_1/V_2$), que permite introducir en los cálculos el tamaño de los islotes y el espesor de la capa

molecular; L_1 y L_2 representan las despolarizaciones de los elipsoides desnudos y recubiertos, y se encuentran tabulados en función de η . A través de este parámetro se tiene en cuenta, en los cálculos, la forma de los elipsoides.

La aproximación MG incluye las interacciones débiles entre los islotes únicamente a través del campo Lorentz y proporciona una buena descripción de las películas muy finas, con d_{masa} pequeño e islotes bien separados unos de otros. Cuando el empaquetamiento de islotes es mayor (por ejemplo, películas más gruesas), hay que tener en cuenta las interacciones dipolares entre islotes. Entonces es mejor utilizar la aproximación de *Bruggemann* (BR), en la que la función dieléctrica efectiva se representa como

$$\varepsilon_{\text{BR}} = \varepsilon_h \frac{3(1-F) + F\alpha'}{3(1-F) - 2F\alpha'} \quad (4)$$

En esta aproximación se considera que los islotes metálicos se encuentran “incrustados” en el medio efectivo y la polarizabilidad α' se obtiene sustituyendo ε_h en la ecuación 3 por ε_{BR} .

3) Para la simulación de los espectros intensificados, es necesario introducir valores para las funciones dieléctricas del metal, las moléculas adsorbidas y el medio. ε_m se calcula con el modelo de electrones libres de Drude (21), ε_d se simula con la aproximación de osciladores armónicos amortiguados (22) y $\varepsilon_h = 1$ porque se considera que los islotes están rodeados por aire.

Los espectros SEIRA calculados con los modelos y teorías propuestos reproducen todas las características del efecto descritas en el Apartado 2. Así, demuestran claramente la intensificación del espectro IR de transmisión de una molécula en presencia de nanopartículas metálicas, y que el factor de intensificación depende de la forma de las nanopartículas a través de η . Además prueban que las interacciones entre islotes tienen un papel muy importante en la intensificación (I). Las simulaciones también dan cuenta de los cambios observados en los espectros de reflexión (IV). Se reproduce cuantitativamente la intensificación de corto alcance (II) y la relación lineal entre la intensidad de una banda molecular SEIRA y la absorción IR de la película metálica a la misma frecuencia (V). A menudo las bandas SEIRA son muy asimétricas o presentan perfiles “derivada” y en algunos casos se observan como bandas (absorciones) negativas. También estas características son reproducidas con el modelo EM descrito (9,23).

Este modelo EM se ha utilizado igualmente para simular las propiedades ópticas de películas finas de islotes metálicos de oro, que dan cuenta de los datos de elipsometría infrarroja de dichas

películas (24). Se encuentra experimentalmente que dichas películas tienen índices de refracción, $n \approx 7$ (paralelo a la superficie del sustrato), y de absorción, $k \approx 1$, que difieren considerablemente de los valores para el metal ($n=1.5-6$, $k=17-40$): más alto el primero y mucho más bajo el segundo. Además ambos índices de la película son prácticamente constantes en un amplio rango espectral. Este es el comportamiento típico de un aislante; a este estado se aproxima la película de islotes cuando la conductividad lateral queda, al menos, disminuida sino completamente interrumpida, como consecuencia de la partición del metal en islotes desconectados. En el mismo trabajo (24) se llevan a cabo medidas elipsométricas de las películas metálicas recubiertas con películas moleculares de Langmuir-Blodgett, y las simulaciones de sus constantes ópticas efectivas permiten explicar la aparición de las bandas SEIRA intensificadas. Hasta aquí la intensificación se discute a nivel de las constantes ópticas efectivas de la película de islotes metálicos con una capa de moléculas adsorbidas, pero hay que mencionar que, cuando se calculan los espectros de transmitancia y reflectancia a partir de dichos valores efectivos, se encuentra otra contribución a la intensificación que debe atribuirse al alto valor de n : una capa muy refractora, y por lo tanto muy reflectora, da lugar a efectos multipaso, con lo que la longitud óptica efectiva de interacción entre la radiación y el adsorbato aumenta.

De todos estos trabajos sobre elipsometría y los cálculos asociados de las constantes ópticas efectivas de las películas en cuestión, se deduce que es necesario conocer (o predecir) el comportamiento de una determinada película de islotes metálicos, para poder determinar su factor de intensificación cuando se emplea como soporte activo en SEIRAS. Hemos visto que la película puede comportarse como metal o puede llegar a comportarse como un dieléctrico, dependiendo del espesor de la capa, de la morfología, etc. En el primero de los casos (metal) la onda reflejada produce solo la componente del campo eléctrico perpendicular al plano de la película (regla de selección) mientras que en el segundo caso (dieléctrico) el campo eléctrico tiene componentes paralela y perpendicular a dicho plano (25).

3.2.- Mecanismo químico.

En general, las moléculas quimisorbidas presentan factores de intensificación mayores que las fisisorbidas, lo que sugiere la contribución de algunos efectos químicos a la intensificación total en SEIRAS. Es conocido que la quimisorción origina cambios en la polarizabilidad de la molécula adsorbida sobre la superficie metálica. También se sabe que las vibraciones de grupos funcionales

fuertemente polarizados dan lugar a factores de intensificación mayor que las vibraciones de otros grupos, lo que ha sido explicado como interacciones donor-aceptor con el metal (13).

Algunas consideraciones teóricas sugieren que las oscilaciones de carga entre los orbitales moleculares y la superficie del metal aumentan el coeficiente de absorción de los adsorbatos. Existen algunos resultados experimentales que parecen apoyar tales teorías. Por ejemplo, el CO adsorbido sobre islotes de hierro evaporados sobre MgO (001) presenta una banda SEIRA, en transmisión, muy asimétrica (26). Tanto el perfil de la banda como el factor de intensificación, que varían con el espesor de la capa de hierro, se explican considerando una resonancia tipo Fano de la vibración molecular con transiciones electrónicas entre el metal y el adsorbato. Los autores concluyen que no parece correcto dividir la intensificación SEIRA en intensificación EM y efecto químico, puesto que el efecto tipo Fano se debe a la interacción de la vibración molecular y de los electrones libres con el campo EM.

Se puede decir que, hasta el momento, no está claramente explicado el mecanismo químico del efecto SEIRA y que por lo tanto son necesarios más estudios experimentales y desarrollos teóricos sobre el mismo.

4. Aspectos experimentales³

4.1.- Nanosuperficies metálicas activas en SEIRAS

El método más utilizado para preparar superficies metálicas activas en SEIRAS es el de evaporación del metal en vacío sobre un sustrato sólido. Se han utilizado sustratos transparentes en el infrarrojo (Si, Ge, CaF₂, BaF₂, KBr, ZnSe, ZnS, KRS-5, zafiro, MgO) que permiten obtener tanto espectros de transmisión como de reflexión, y otros que son solamente útiles para reflexión externa (vidrio, carbón vítreo, polímeros y metales). El factor de intensificación depende del índice de refracción y de la naturaleza del sustrato; así los sustratos poco reflectores son ópticamente favorables porque producen menos distorsión de las bandas de los espectros SEIRA, y la naturaleza química del sustrato influye mucho en la morfología de la película metálica depositada que, como ya hemos visto, determina de modo decisivo

la intensificación. Por esto se hace necesaria una cuidadosa limpieza del sustrato previo al depósito del metal. En algunos casos se ha observado que modificando la superficie de los sustratos, por ejemplo trabajando con Si (100) “acabado en hidrógeno”, se consigue aumentar la intensificación. Por último hay que mencionar que en ocasiones los sustratos de KBr y KRS-5 dan unos espectros diferentes de los obtenidos con los otros materiales mencionados, hecho para el que no existe aún una explicación.

En cuanto a los metales en los que se ha observado efecto SEIRA están, no solo Ag, Au y Cu que son los que presentan un fuerte efecto de intensificación en SERS, sino también In, Li, Sn, Pb, Fe, Pt, Pd, Rh, Ir y aleaciones Pt-Fe. Para que exista intensificación del campo eléctrico a través de los plasmones superficiales del metal es necesario que la parte real de la función dieléctrica del metal sea mucho mayor que la parte imaginaria. En el visible, donde se excitan habitualmente los espectros Raman, esta condición solo la cumplen los metales nobles, pero en el infrarrojo la cumplen la mayoría de los metales. De ahí que sea posible obtener efecto SEIRA en muchos metales. Los metales menos nobles, si se encuentran al aire, dan lugar a intensificación menor que los nobles debido a la formación espontánea de capas de óxido.

El proceso de depósito, en vacío, del metal en fase vapor para formar nanosuperficies metálicas tiene una influencia decisiva en la morfología de las mismas y, por lo tanto, en el efecto SEIRA que produzcan. Para cada metal hay que encontrar los parámetros óptimos de velocidad de depósito, espesor de la película, etc. que conducen al mayor factor de intensificación. Para un control más preciso de la morfología a veces se utilizan moldes, creados, por ejemplo, mediante la técnica de litografía de nanoesferas (27). El procedimiento consiste en dejar caer sobre un sustrato transparente en IR una gota de una suspensión de nanoesferas de polietileno, de manera que se forma una monocapa en la que las nanoesferas se encuentran empaquetadas hexagonalmente. Una vez evaporado el metal sobre el conjunto “monocapa de nanoesferas/sustrato”, se quita la máscara de las nanoesferas mediante sonicación en un disolvente y queda una formación de partículas de plata (Periodic Particle Array, PPA) de tamaño uniforme y de forma triangular. Esta superficie difiere mucho en aspecto de la de islotes desordenados producida por evaporación térmica del metal, como lo muestran las imágenes de AFM, y su banda de absorción LSPR tiene el máximo en el infrarrojo medio. Del estudio de los espectros SEIRA producidos por ambas superficies no se concluye la existencia de un mayor factor de intensificación (por unidad de área del metal) para el caso de la PPA, en que la resonancia del plasmón solapa con

³ La mención de toda la bibliografía de este Apartado y del siguiente podría hacer demasiado largo este trabajo. Por eso consideramos más oportuno remitir al lector más específicamente interesado en alguno de los temas aquí tratados a la lista de referencias que aparecen en la Ref. 1.

las absorciones infrarrojas. No obstante, estas superficies se pueden modelar y se obtienen resultados que están en un razonable acuerdo semicuantitativo con las observaciones. Parece que una parte muy importante del futuro de SEIRAS esta precisamente en el desarrollo y construcción de “arquitecturas de nanosuperficies” semejantes a la expuesta.

El depósito electroquímico es un método alternativo y barato para formar superficies metálicas rugosas en el rango nanométrico. Se pueden depositar metales en sustratos conductores aplicando potencial o corriente a una disolución electrolítica que contenga sales del metal. En ocasiones se añaden aditivos a la disolución para controlar la morfología de la película, cuyo espesor se estima a partir de la carga pasada durante el depósito. Gran parte de los metales mencionados más arriba han sido también utilizados en este método. En particular, los metales del grupo del platino (Pt, Pd y Ru) tienen un gran interés por su amplia utilización en electrodos para electroquímica y como catalizadores heterogéneos en muchos procesos industriales.

Aunque su uso esta menos extendido, también se emplean otros métodos para obtener superficies metálicas rugosas, como el depósito químico, el ataque (“etching”) químico y la pulverización catódica (“sputtering”).

Los coloides metálicos también pueden actuar como superficies intensificadoras. Se preparan por reducción de iones metálicos con reductores adecuados. Los de Ag y Au son también comerciales. Pueden quedar esparcidos sobre el sustrato o bien fijados a él. Si se trata de fijarlos al vidrio, es necesario derivatizar antes el vidrio con un silano.

4.2.- Muestra y adquisición de espectros.

Para la colocación de la muestra pueden adoptarse dos configuraciones: el metal por debajo (muestra-metal-sustrato) o el metal por encima (metal-muestra-sustrato o metal-muestra). En el primer caso, sobre la nanosuperficie metálica se añade una parte alícuota de una disolución muy diluida de la muestra y al evaporarse el disolvente queda formada una película muy fina de la misma. En el segundo caso, el metal se deposita directamente sobre la película de la muestra. Ambas configuraciones producen prácticamente el mismo factor de intensificación. Hay que tener en cuenta que el depósito térmico del metal puede llevar a la descomposición o desorción de la muestra.

Como ya hemos dicho los espectros SEIRA pueden ser de transmisión, reflexión interna (ATR) o reflexión externa. En el caso de coloides metálicos también se puede utilizar reflexión difusa.

Los espectros de reflexión interna múltiple y los de reflexión externa suelen presentar mayor intensidad aunque, dado que los islotes metálicos absorben fuertemente la radiación infrarroja, las configuraciones de reflexión múltiple solo se pueden utilizar para películas metálicas muy finas. Los espectros de reflexión dependen del ángulo incidente y de la polarización.

Como ya hemos comentado, para obtener el espectro SEIRA de una muestra se toma como espectro de referencia el de la nanosuperficie metálica antes de añadir la muestra. En los sistemas electroquímicos se toma como espectro de referencia el adquirido a un valor del potencial para el que las moléculas están totalmente desorbidas de la superficie.

La aplicación de las “reglas de selección de la superficie” ya mencionadas a los espectros SEIRA de moléculas en contacto con (o próximas a) una nanosuperficie metálica permite determinar la orientación de la misma respecto de la superficie. Un bonito ejemplo relativo a la molécula de tiofenol adsorbida sobre oro (111) puede verse en (28).

5. Aplicaciones.

La espectroscopía SEIRAS baja el límite de detección de la espectroscopía infrarroja normal y es por ello que resulta de interés para el análisis de trazas. El límite de detección de la técnica está, por ahora, en 10 pg cm^{-2} ($6 \times 10^{-14} \text{ mol cm}^{-2}$) para PNBA, utilizando una configuración ATR multipaso. Para medidas de transmisión el límite está en el rango nanogramos-picogramos que, en cualquier caso, baja uno o dos órdenes de magnitud respecto del de las medidas infrarrojas convencionales. Si el analito se puede concentrar en una zona pequeña de la nanosuperficie activa, se puede reducir el límite de detección a picogramos utilizando un microscopio.

Cuando las moléculas no se adsorben en la nanosuperficie metálica entonces los límites de detección pueden subir mucho, incluso puede ser que no se produzca ninguna intensificación. También hay que tener en cuenta que son muchas las moléculas que no tienen grupos funcionales polares que les permitan quimisorberse, y en cuya detección en niveles traza hay un gran interés, por ejemplo los hidrocarburos poliaromáticos (PAHs). En principio la técnica SEIRAS no sería de utilidad para la detección de estos compuestos. En un intento por aproximar este tipo de moléculas a las nanosuperficies metálicas, se han comenzado a utilizar soportes activos en SEIRAS modificados con “monocapas autoensambladas” (Self-Assembled Monolayers, SAMs) de tioles. Dada la gran afinidad del grupo SH por el oro y la plata, los

SAMs de tioles se forman de manera espontánea, con pérdida del H y formación de un enlace S-metal. Una gota de una disolución del compuesto a estudiar se deposita sobre el soporte modificado con el tiol y, una vez evaporado el disolvente, las moléculas pueden quedar intercaladas entre las monocapas ordenadas del SAM y/o quedar encima de ellas. En esta situación se puede conseguir alguna intensificación del espectro infrarrojo del compuesto de interés, siempre y cuando las moléculas consigan quedarse a una distancia de la superficie tal, que puedan “sentir” el campo EM intensificado.

La espectroscopía SEIRAS se ha utilizado también como sensor de gases y como sistema de detección en cromatografía de gases y de líquidos. Cuando se trate de identificar una especie química a través de su espectro SEIRA, hay que tener en cuenta que las posiciones de las bandas y las intensidades no son las mismas que en el espectro infrarrojo normal de la misma, especialmente si hay quimisorción sobre el metal. Por lo tanto las bases de datos de espectros infrarrojo que existen no pueden ser utilizadas directamente.

La espectroscopía SEIRAS puede llegar a ocupar un lugar destacado en el campo de los biosensores e inmunoensayos. Ya se han utilizado islotes de oro (coloides y películas) modificados con anticuerpos para estudiar las interacciones de éstos con antígenos. En el campo de las moléculas biológicas, se han realizado estudios SEIRAS sobre adsorción y orientación de bases de ácidos nucleicos sobre superficies metálicas, y de adsorción de proteínas y bacterias en interfases Cu/solución acuosa.

Entre las aplicaciones de SEIRAS a la caracterización de películas orgánicas delgadas y superficies sólidas, destaca su papel relevante en el campo de la catálisis, puesto que las partículas metálicas pequeñas, como las que muestran actividad SEIRA, tienen una marcada actividad catalítica en muchas reacciones. Hay estudios referentes a la adsorción y oxidación de CO, metanol y otras moléculas sobre electrodos metálicos del grupo del platino. También existen estudios sobre adsorción molecular y reacciones fotoquímicas en películas de islotes metálicos en ultraalto vacío. Las películas de Langmuir-Blodgett y los SAMs depositados o formados sobre superficies metálicas han recibido, a su vez, mucha atención y se han obtenido resultados muy interesantes. La técnica ha permitido incluso investigar los equilibrios ácido-base de los SAMs en disolución.

Hay pocas técnicas analíticas de superficie que puedan aplicarse a materiales no conductores y de baja reflectividad tales como polímeros, semiconductores y vidrios. La técnica SEIRAS ha

probado su utilidad con este tipo de muestras. Aunque la espectroscopía infrarroja convencional de reflexión-absorción es muy útil para el análisis de superficies de metales muy reflectivos, su utilidad es considerablemente menor cuando se trata de materiales de baja reflectividad. Por otro

lado la técnica ATR se utiliza para polímeros pero no vale para el estudio de la superficie de los mismos, porque la profundidad de penetración de la onda evanescente es del orden de la longitud de onda, con el resultado de que la fuerte señal de la masa (bulk) oculta la débil señal de la superficie. Se puede mejorar considerablemente la sensibilidad del ATR convencional utilizando una configuración muestra-metal en la que la muestra se presiona sobre un elemento de ATR recubierto de metal. Como se requiere un buen contacto entre el elemento y la muestra, este sistema solo se puede aplicar a materiales blandos. Para la caracterización de superficies muy rugosas y redondeadas de materiales duros se puede utilizar reflexión externa con configuración metal-muestra.

SEIRAS tiene tanta sensibilidad superficial que, en ocasiones, pueden intensificarse tanto las señales de la capa molecular como las de la superficie del sustrato. Para eliminar completamente la señal del sustrato se puede emplear una técnica de “transferencia” del analito basada en el efecto SEIRA: un sustrato transparente en el infrarrojo y recubierto de un metal se presiona suavemente contra la superficie de la muestra y el analito pasa a la superficie metálica. Así se han analizado trazas de compuesto químicos existentes en la superficie de polímeros y en la parte exterior de frutas, y también secreciones y sudor de pieles humanas.

Quizás el campo de mayor aplicación de SEIRAS, al menos en Japón, haya sido el de la electroquímica. El problema de las técnicas electroquímicas reside en que miden la suma de todos los procesos superficiales, suministrando en primer lugar información cinética y no siendo posible extraer información molecular directa sobre las especies implicadas en las reacciones. El gran éxito de SEIRAS ha sido proporcionar información directa sobre procesos moleculares en la interfase electroquímica. Además, y debido a los avances en los espectrómetros infrarrojo por transformada de Fourier, FTIR, muchos de los estudios SEIRAS electroquímicos se han hecho con resolución temporal. Los lectores interesados podrán encontrar información detallada y referencias sobre esta aplicación de SEIRAS en (1,16,29). Los trabajos más recientes del grupo de Osawa en este campo incorporan a SEIRAS el depósito químico de metales en electrodos: platino sobre silicio, para seguir reacciones electrocatalíticas (30) y oro sobre silicio, para estudios de electroquímica

(31). Las ventajas de este tipo de depósito radican en que se produce una mejor adhesión del metal y hay menos contaminación de hidrocarburos en la superficie metálica.

6. Conclusiones.

Hasta ahora se ha prestado menos atención a SEIRAS que a SERS, probablemente debido a que el factor de intensificación en SEIRA es menor. Sin embargo ya hemos visto que, dado que la espectroscopia IR tiene una sensibilidad intrínseca mayor que la espectroscopia Raman, las sensibilidades de SEIRAS y SERS son comparables.

Queda mucho trabajo por hacer en SEIRAS, tanto en los aspectos teóricos, para llegar a una mejor comprensión de los mecanismos implicados en el efecto SEIRA, como en los experimentales, para poder ampliar las aplicaciones de la técnica. En este sentido parece que una parte importante de los esfuerzos irán encaminados a diseñar y construir

nanosuperficies metálicas de las que puedan predecirse sus cualidades para ser empleadas como soportes activos en SEIRAS. Esto contribuirá de manera decisiva a la obtención de espectros más reproducibles, de los que se puedan extraer datos cuantitativos más fiables. Para la caracterización de las nanosuperficies metálicas se seguirán utilizando las técnicas de uso común en el campo de las nanoestructuras (AFM, SEM, elipsometría, etc.) y se incorporarán cuantas técnicas se vayan desarrollando en este campo. Es de esperar que aumente el número de estudios conjuntos SEIRAS-SERS puesto que aportarían datos de interés acerca de las semejanzas y diferencias de ambos efectos intensificadores.

Agradecimientos.

C.D. agradece a los Drs. J.V. García-Ramos, S. Sánchez-Cortés y R. Aroca su continuo apoyo y las discusiones científicas sobre SEIRA, y al Ministerio de Ciencia y Tecnología, MCYT (Proyecto BFM2001-2265) por la financiación recibida.